

## 特 許 協 力 条 約

PCT

REC'D 04 JAN 2005

WIPO

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

(法第12条、法施行規則第56条)

[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号	03-F -062PCT	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP03/11385	国際出願日 (日.月.年) 05.09.2003	優先日 (日.月.年) 05.09.2002	
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> G01N5/02, C09D183/00, C09D5/00			
出願人 (氏名又は名称) 学校法人 東京薬科大学			

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。  
法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

3. この報告には次の附属物件も添付されている。

a ☒ 附属書類は全部で 3 ページである。

☒ 補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙 (PCT規則70.16及び実施細則第607号参照)

☐ 第I欄4.及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙

b ☐ 電子媒体は全部で (電子媒体の種類、数を示す)。  
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。(実施細則第802号参照)

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

☒ 第I欄 国際予備審査報告の基礎

☐ 第II欄 優先権

☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成

☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如

☒ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

☐ 第VI欄 ある種の引用文献

☐ 第VII欄 国際出願の不備

☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 09.04.2004	国際予備審査報告を作成した日 08.12.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高見 重雄 電話番号 03-3581-1101 内線 3251	2J 9116

第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

- ☐ この報告は、                    語による翻訳文を基礎とした。  
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。
- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査
- ☐ PCT規則12.4にいう国際公開
- ☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 1, 4-13 ページ、  
第 2, 3 ページ\*、  
第                      ページ\*

出願時に提出されたもの  
27.09.2004

付けて国際予備審査機関が受理したもの  
付けて国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第                      項、  
第                      項\*、  
第 8-11 項\*、  
第                      項\*

出願時に提出されたもの

PCT19条の規定に基づき補正されたもの

27.09.2004

付けて国際予備審査機関が受理したもの  
付けて国際予備審査機関が受理したもの

☒ 図面

第 1-12 ~~ページ~~/図、  
第                      ページ/図\*、  
第                      ページ/図\*

出願時に提出されたもの

付けて国際予備審査機関が受理したもの  
付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☒ 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第                      ページ
- ☒ 請求の範囲 第 1-7 項
- ☐ 図面 第                      ページ/図
- ☐ 配列表 (具体的に記載すること)
- ☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること)

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

- ☐ 明細書 第                      ページ
- ☐ 請求の範囲 第                      項
- ☐ 図面 第                      ページ/図
- ☐ 配列表 (具体的に記載すること)
- ☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること)

\* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 8-11 有  
請求の範囲 無

進歩性(IS)

請求の範囲 8-11 有  
請求の範囲 無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 8-11 有  
請求の範囲 無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲8-11について

文献1: 上處、棚村、内田、寺前、界面活性剤-シリカナノ構造体を利用したイオン認識、日本分析化学会第50年会講演要旨集、2001年11月9日、p. 208

文献2: 棚村、上處、山下、内田、寺前、化学修飾型ナノ細孔体創製と蛍光プローブを用いた細孔内環境評価、日本分析化学会第49年会講演要旨集、2000年9月12日、p. 122

文献3: 井吉、黒澤、他、MPS膜を被覆したQCMの湿度センサーとしての応用、表面技術協会 第104回講演大会 講演要旨集、2001年9月7日、p. 15-16

文献4: WO 01/81487 A1 (SCIENCE & TECHNOLOGY CORPORATION @ UNM) 2001. 11. 01 & CA 2404013 A & AU 5712101 A & US 2002-46682 A1 & EP 1276824 A & US 2003-39744 A1 & JP 2003-531269 A

文献5: Hongyou Fan, et al., Nature, Vol. 405, 4 MAY 2000, p. 56-60

文献1には、シリカナノ細孔体に界面活性剤棒状ミセルを内包している薄膜を基板上に固定化する分析デバイスであって、該界面活性剤棒状ミセルは疎水環境を与え、分子・イオン認識を可能にする技術が記載されている。

文献2には、シリカー界面活性剤複合体であるMCM-41前駆体に、シランカップリング剤を作用させることにより作製したアルキル鎖を有するシリカナノ細孔体であって、アルキル鎖長の増加に伴ってナノ細孔内部の疎水性を増大させ、水中分子・イオン認識を可能にする技術が記載されている。

文献3には、界面活性剤をテンプレートとして作成したメソポーラスシリカを、薄膜として水晶振動子微量天秤(QCM)の水晶振動子上にコーティングした湿度・ガリカ膜を被覆したQCMは、被覆前のQCMより周波数変化が大きいことが記載されている。

そして、文献1乃至3に記載の発明は、ナノチャンネル体薄膜を分子・イオン認識場として利用したセンサーに関する技術であり、文献3記載のナノチャンネル体薄膜形成させる水晶振動子型ナノチャンネルセンサーにおいて、文献1、2記載の酸化物層が界面活性剤ミセルを内包しているナノチャンネル体薄膜を用いることは、当業者が容易に想到し得ることである。

## 補充欄

いずれかの欄の大きさが足りない場合

## 第 V-2 欄の続き

また、ナノチャンネル体薄膜の製造方法に関しては、文献4、文献5に記載されている。

文献4には、薄膜溶液の組成がTEOS（オルトけい酸テトラエチル）、MPS（メルカプトプロピルトリメトキシシラン）、HCl、水、CATB（セチルトリメチルアンモニウムブロミド）、及びエタノールからなるコーティングフィルムの作製方法が記載されている（文献5も同様。）。。

よって、文献4、5には、請求の範囲8-11及び本願実施例に記載のナノチャンネル体薄膜の製造方法と同様の技術が記載されている。

したがって、文献1-3に記載された水晶振動子型ナノチャンネルセンサーに、文献4、5に記載の薄膜の製造方法を適用することにより、請求の範囲8-11に記載された発明とすることは、当業者が容易に想到し得ることである。

の細孔構造を利用した超微量分析等の実現が期待されるもののいまだに具体化されていない。

このようなこの理由の一つとしては、従来の技術においては、細孔形成のための鑄型として界面活性剤を使用しているが、この界面活性剤は焼成によって除去されており、界面活性剤による疎水場については着目されていないことがある。分析センサー等としての機能の展開のためには、この疎水場はもっと注目されてよい。

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであって、ナノメートルサイズの細孔をもつ物質について、その作製過程に用いられていた界面活性剤の存在が与える疎水場に着目し、その機能としてセンサーへの展開を可能にする新しい技術的手段を提供することを課題としている。

#### 発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、酸化物形成性アルコキシド化合物と界面活性剤とメルカプトアルキルアルコキシシラン化合物の混合溶液を水晶振動子微量天秤の水晶振動子上の電極面に滴下して、その表面に酸化物層が界面活性剤ミセルを内包しているナノチャンネル体薄膜を形成させる水晶振動子型ナノチャンネルセンサーの製造方法であって、界面活性剤がカチオン性第四級アンモニウム塩型、スルホン酸型、またはポリエーテル型ノニオン型の界面活性剤であることを特徴とする水晶振動子型ナノチャンネルセンサーの製造方法を提供する。

また、この出願の発明は、第2には、上記の製造方法において、酸化物形成性アルコキシド化合物は、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、ニオブ、ガリウム、または希土類元素のアルコキシドであることを特徴とする水晶振動子型ナノチャンネルセンサーの製造方法を提供する。

第3には、上記の製造方法において、酸化物形成性アルコキシド化合物

に対する界面活性剤のモル比が、0.01～0.5の範囲であることを特徴とする水晶振動子型ナノチャンネルセンサーの製造方法を提供する。

そして、この出願の発明は、第4には、上記の製造方法において、酸化物形成性アルコキシド化合物と界面活性剤は酸性の水溶液中で混合することを特徴とする水晶振動子型ナノチャンネルセンサーの製造方法を提供する。

QCM法 (Quartz Crystal Microbalance: 水晶振動子微量天秤) は  $ng$  オーダーの質量変化を検出可能な in-situ 測定法として多方面で用いられている。一般的なQCMでは、水晶振動子上の金属極に対する物質の吸脱着に伴う質量変化 (周波数変化から換算) を計測する。従って、物質検出量が金属極の表面積で規定されるため、従来では、質量の小さな分子およびイオンの検出には不向きであって、より汎用的な化学センサーとしてQCMを利用するためには、その高感度化が必要不可欠とされていた。このような状況において、以上のとおりのこの出願の発明は、機能性ナノチャンネル薄膜をQCM用の水晶振動子型センサーに応用したものであって、直径数  $nm$  の細孔 (ナノチャンネル構造) を持ち、極めて高い比表面積 ( $\sim 1000 m^2/g$ ) を有するナノチャンネル構造と、ナノチャンネル内の界面活性剤ミセルにより形成される疎水場に着目することにより、ナノチャンネル薄膜を水晶振動子の電極上へ固定化することにより3次元空間を利用したQCM測定を可能とし、検出限界および感度の大幅な改善を図り、その細孔内の疎水環境を利用し、さらには細孔内の化学修飾や、分子認識試薬を活用した化学センシングを実現したものである。

請求の範囲

1. (削除)
2. (削除)
3. (削除)
4. (削除)
5. (削除)
6. (削除)
7. (削除)
8. (追加) 酸化物形成性アルコキシド化合物と界面活性剤とメルカプトアルキルアルコキシシラン化合物の混合溶液を水晶振動子微量天秤の水晶振動子上の電極面に滴下して、その表面に酸化物層が界面活性剤ミセルを内包しているナノチャンネル体薄膜を形成させる水晶振動子型ナノチャンネルセンサーの製造方法であって、界面活性剤がカチオン性第四級アンモニウム塩型、スルホン酸型、またはポリエーテル型ノニオン型の界面活性剤であることを特徴とする水晶振動子型ナノチャンネルセンサーの製造方法。
9. (追加) 酸化物形成性アルコキシド化合物は、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、ニオブ、ガリウム、または希土類元素のアルコキシドであることを特徴とする請求項 8 に記載の水晶振動子型ナノチャンネルセンサーの製造方法。
10. (追加) 酸化物形成性アルコキシド化合物に対する界面活性剤のモル比が、0.01～0.5 の範囲であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の水晶振動子型ナノチャンネルセンサーの製造方法。
11. (追加) 酸化物形成性アルコキシド化合物と界面活性剤は酸性の水溶液中で混合することを特徴とする請求項 8 から 10 のいずれかに記載の水晶振動子型ナノチャンネルセンサーの製造方法。